

Rec'd PCT/PTO 12 APR 2005

10/531068 #2
PCT/JP 2004/010167

30.08.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 7 月 1 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 9 8 4 8 4
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 9 8 4 8 4]

出 願 人 横 浜 ゴ ム 株 式 会 社
Applicant(s):

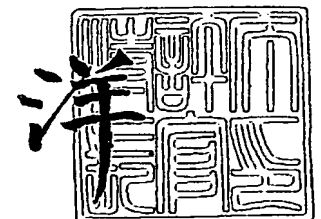
RECEIVED	
21 OCT 2004	
WIPO	PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 9 0 1 8 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 1034135

【提出日】 平成15年 7月17日

【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿

【国際特許分類】 C08L 21/00
B29D 30/00
B60C 17/00

【発明の名称】 ゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤ

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚
製造所内

【氏名】 金成 大輔

【特許出願人】

【識別番号】 000006714

【氏名又は名称】 横浜ゴム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099759

【弁理士】

【氏名又は名称】 青木 篤

【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

【識別番号】 100077517

【弁理士】

【氏名又は名称】 石田 敬

【選任した代理人】

【識別番号】 100087413

【弁理士】

【氏名又は名称】 古賀 哲次

【選任した代理人】

【識別番号】 100105706

【弁理士】

【氏名又は名称】 竹内 浩二

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 209382

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9801418

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリブタジエンゴム40重量部以上を含むゴム成分、
(B) 共役ジエン単位の含有量が30重量%以下であるエチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン系高飽和共重合体ゴム100重量部にエチレン性不飽和カルボン酸の金属塩20～120重量部を配合した組成物を、成分(A)と成分(B)との合計量100重量部当り、5～40重量部並びに(C)窒素吸着比表面積が $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のカーボンブラックを、成分(A)と成分(B)との合計量100重量部当り、成分(B)と成分(C)との合計量が20～70重量部となるような量で、含んでなり、有機過酸化化物で架橋させたゴム組成物。

【請求項2】 前記ゴム組成物の50%モジュラスが3.0～10MPaで、かつ100℃の $\tan\delta$ が0.15以下である請求項1のゴム組成物。

【請求項3】 請求項1又は2に記載のゴム組成物を用いた空気入りタイヤ。

【請求項4】 サイド補強ゴム及び／又はビードフィラーに、接着ゴムを用いることなく、請求項1又は2に記載のゴム組成物を用いたランフラット性能を有する空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は汎用ゴムとの接着性に優れた高硬度のゴム組成物に関し、またサイド補強層又はビードフィラーに用いた空気入りタイヤ、特にランフラット性能を有するタイヤに関する。

【0002】

【従来の技術】

パンクやバーストなどによってタイヤ内圧が急速に低下しても一定の距離を走れるランフラットタイヤが知られており、例えば水素化ニトリルゴムにメタクリル酸亜鉛などを配合したゴム組成物を三日月断面形状のサイド補強ゴム層に使用

したランフラット性を有する空気入りタイヤが提案されている（特許文献1参照）。

【0003】

【特許文献1】

特開平11-100463号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

上記ゴム組成物はランフラットタイヤのサイド補強層に適した高硬度を示すが、タイヤに用いられる汎用ゴムとの加硫接着性が十分でなく、接着ゴム層が必要であり、そのため生産性に劣るという問題があった。前記ゴム組成物の使用量を減らすと、加硫接着性は向上するが、サイド補強ゴムに必要な硬度が得られなくなるといった問題があった。

【0005】

従って、本発明は汎用ゴムとの加硫接着性に優れた高硬度のゴム組成物並びにそれをサイド補強ゴム層及び／又はビードフィラー部に、接着ゴム層を用いることなく、用いたランフラット性能を有する空気入りタイヤを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明に従えば、(A) ポリブタジエンゴム40重量部以上を含むゴム成分、(B) 共役ジエン単位の含有量が30重量%以下であるエチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン系高飽和共重合体ゴム100重量部にエチレン性不飽和カルボン酸の金属塩20～120重量部を配合した組成物を、成分(A)と成分(B)との合計量100重量部当たり、5～40重量部並びに(C) 窒素吸着比表面積が $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のカーボンブラックを、成分(A)と成分(B)との合計量100重量部当たり、成分(B)と成分(C)との合計量が20～70重量部となるような量で、含んでなり、有機過酸化物で架橋させたゴム組成物並びにこれを、特にサイド補強ゴム層及び／又はビードフィラーに用いたランフラット性能を有する空気入りタイヤが提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明に係るゴム組成物は (A) ポリブタジエンゴム (BR) 40重量部以上を含むゴム成分、(B) 共役ジエン単位の含有量が30重量%以下であるエチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン系高飽和共重合体ゴム (以下、単に「前記水素化ニトリルゴム」ということがある。) 100重量部にメタクリル酸亜鉛などのエチレン性不飽和カルボン酸の金属塩を配合したゴム組成物を、成分 (A) と成分 (B) との合計量100重量部当り、5～40重量部配合し、更に (C) 窒素吸着比表面積が $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のカーボンプラックを、成分 (A) と成分 (B) との合計量100重量部当り、前記 (B) 成分のゴム組成物との合計量が20～70重量部となるような量で配合し、有機過酸化物で架橋させたゴム組成物である。

【0008】

本発明では、前記ゴム組成物を、例えば図1に示す空気入りタイヤ1におけるサイドウォール部10のカーカス層4とインナーライナー層5との間に挿入、配置する三日月断面形状のサイド補強ゴム層9を構成する材料に用いると、このサイド補強ゴム層9を発熱性の増加なく高弾性化することが可能であり、かつ高温時の弾性率低下が少ないので転がり抵抗を増加させることなくランフラット性の向上を図ることができ、また、材料の弾性を高くしても従来のゴム組成物に比べ高い耐久性を有するため、サイド補強ゴム層9の断面積を減少させてもサイド補強ゴム層9の弾性を従来と同等にできるのでランフラット性を低下させずに軽量のランフラットタイヤを得ることができ、しかも汎用ゴムとの接着性にも優れていることを見出したものである。なお、図1において2はキャップトレッド、3はベルト、6はサイドトレッド、7はビードフィラー、8はビード、11はリムクッションを示す。

【0009】

本発明における前記水素化ニトリルゴムとしては、その共役ジエン単位の含有量が30重量%以下、好ましくは20重量%以下であるエチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン系高飽和共重合体ゴムを使用する。その共役ジエン単位の含有量

が30重量%を超えると、つまり部分水素添加率が約50%未満であるとゴム組成物の強度が不十分となり、所望の強度が得られないので好ましくない。

【0010】

前記水素化ニトリルゴムは公知のポリマーであり、アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどのエチレン性不飽和ニトリルと1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエンなどの共役ジエンとの共重合体、上記の2種の単量体と共重合可能な単量体、例えばビニル芳香族化合物、(メタ)アクリル酸、アルキル(メタ)アクリレート、アルコキシアルキル(メタ)アクリレート、シアノアルキル(メタ)アクリレートなどとの多元共重合体であって、具体的には、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル-イソプレン共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-イソプレン共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-アクリレート共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-アクリレート-メタクリル酸共重合ゴム等を挙げることができる。これらのゴムは、好ましくはエチレン性不飽和ニトリル単位を30~60重量%含み、共役ジエン単位の部分水素化等の手段により共役ジエン単位を30重量%以下、好ましくは20重量%以下としたものである。

【0011】

本発明に係る空気入りタイヤの三日月断面形状のサイド補強ゴム層は、前記水素化ニトリルゴムに100重量部に対して、メタクリル酸亜鉛などのエチレン性不飽和カルボン酸の金属塩20~120重量部を配合した水素化ニトリルゴム含有組成物を、成分(B)を成分(A)及び(B)の合計量100重量部当り、5~40重量部と、窒素吸着比表面積が $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のカーボンブラックを前記成分(A)及び(B)の合計量100重量部当り、成分(B)と成分(C)との配合量の合計が20~70重量部となるようなゴム組成物をもって構成することが必要である。前記水素化ニトリルゴム含有組成物において、前記水素化ニトリルゴムが40重量部を超えるとタイヤ用ゴムとの接着性が不良になるので従来のタイヤ構成のように接着ゴム層を別途設ける必要がある。また、水素化ニトリルゴム含有組成物に配合するエチレン性不飽和カルボン酸の金属塩が20重量部未満であるとサイド補強ゴム層に要求される高硬度が得られず、120重量部を

超えるとタイヤゴムとの接着性が不良になったり、ゴムの発熱性が大きくなり過ぎたりするので好ましくない。

【0012】

本発明に従えば、更に窒素吸着比表面積（JIS K6217の7項A法に従って測定）が $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $20\sim60\text{ m}^2/\text{g}$ のカーボンブラックを前記成分（B）との合計量が、成分（A）及び（B）の合計量100重量部に対し、20～70重量部となるような量で配合する。カーボンブラックの窒素吸着比表面積が大き過ぎるとゴムの発熱性が大きくなるので好ましくなく、また配合量が少な過ぎるとサイド補強ゴム層に要求される高硬度が得られないので好ましくなく、逆に多過ぎるとゴムの発熱性が大きくなるので好ましくない。

【0013】

前記水素化ニトリルゴム組成物中に前記エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩を混合する方法は特に限定されず、例えば通常ゴム工業において用いられるロール、バンバリー、ニーダー、1軸混練機、2軸混練機などの混合機を使用することができる。また、水素化ニトリルゴムに直接エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩を混合する方法のほかに、先ず水素化ニトリルゴムに酸化亜鉛、炭酸亜鉛などの金属化合物を配合し、十分に分散させた後、エチレン性不飽和カルボン酸を混合又は吸収させ、ポリマー中でエチレン性不飽和カルボン酸の金属塩を生成させる方法を探ってもよく、この方法は、エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩の非常に良い分散が得られるので好ましい。また、水素化ニトリルゴムにメタクリル酸亜鉛と亜鉛化合物が予め分散されている組成物を用いるのも好ましく、これは日本ゼオン（株）から「ZSC」（商標名）シリーズ、例えばZSC2295、ZSC2295N、ZSC2395、ZSC2298などとして市販されており、容易に入手可能である。

【0014】

また、水素化ニトリルゴム組成物は、有機過酸化物で架橋することが必要である。有機過酸化物としては、通常のゴムの過酸化物加硫に使用されているものを使用することができる。例えば、ジクミルパーオキシド、ジ-*tert*-ブチルパーオキシド、*tert*-ブチルクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、2

、5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-モノ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、 α , α' -ビス(tert-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼンなどが挙げられる。これらの有機過酸化物は、1種又はそれ以上を使用し、前記成分(A)及び(B)の合計量100重量部に対して0.2~10重量部、更に好ましくは0.2~6重量部配合することが好ましい。

【0015】

本発明に係るゴム組成物には、前記した必須成分に加えて、その他のカーボンブラックやシリカなどの補強剤(フィラー)、共架橋剤、各種軟化剤、老化防止剤、可塑剤などのタイヤ用、その他一般ゴム用に一般的に配合されている各種添加剤を配合することができ、かかる添加剤は一般的な方法で混練して組成物とし、架橋するのに使用することができる。これらの添加剤の配合量は本発明の目的に反しない限り、従来一般的な配合量とすることができる。

【0016】

【実施例】

以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

【0017】

標準例1、実施例1~5及び比較例1~4

サンプルの調製

表Iに示す配合に従って、有機過酸化物と共架橋剤を除く成分を16リットルの密閉型ミキサーで3~5分間混練し、165 \pm 5℃に達したときに放出し、これに有機過酸化物及び共架橋剤をオープンロールで混練し、得られたゴム組成物を15 \times 15 \times 0.2cmの金型中で160℃で20分間架橋させてゴムシートを調製し、以下に示す試験法で架橋ゴムの物性を測定した。結果は表Iに示す。

【0018】

ゴム物性評価試験法

50%モジュラス(MPa): JIS K6251に準拠して測定

$\tan \delta$ (100℃) : 東洋精機製粘弾性スペクトロメータを用い、伸長変形歪率 $10 \pm 2\%$ 、振動数 20 Hz の条件で測定

【0019】

ランフラット耐久試験

205/55R16 の試験タイヤを排気量 2500 cc の F R 乗用車の前輪右側に取り付け、まず空気圧 200 kPa、90 km/h で周回路を反時計回りに 2 周予備走行を行い、その後バルブのコアを抜き空気圧ゼロの状態 で 90 km/h の速度で反時計回りに走行し、テストドライバーがタイヤ故障による異常振動を感じ、走行を中止するまでの走行距離を、標準例のタイヤを 100 とした指数で表す。

(数字が大きい方がランフラット耐久性が優れていることを示す)

【0020】

【表 1】

表 1

	標準例	比較例	比較例	比較例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例
	1	1	2	3	1	2	3	4	5	4
配合成分 (重量部)										
天然ゴム (RSS#3)	40	40	60	50	30	20	20	20	20	20
BR (Nipol BR1220、日本ゼオン)	—	—	30	40	40	60	75	45	45	45
HNBR/ZnMA複合体 (ZSC 2395、日本ゼオン)	60	60	10	10	30	20	5	35	35	35
カーボンFE級 (HTC#100、新日化カーボン)*1	10	10	20	0	10	30	60	35	—	—
カーボンGPF級 (HTC#3、新日化カーボン)*1	—	—	—	—	—	—	—	—	35	—
カーボンHAF級 (シヨウブラックN339、昭和キャボット)*1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35
酸化亜鉛 (亜鉛華#3、正同化学)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸 (ビーズステアリン酸、花王)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
有機過酸化物 (パーカドックス14/40、化薬アクソ)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
共架橋剤 (アクリエステルTMP、三菱レーヨン)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
物性試験										
50%モジュラス (MPa)	4.9	4.9	2.8	2.4	3.8	5.6	4.5	6.8	6.4	7.7
tan δ (100°C)	0.15	0.15	0.18	0.06	0.09	0.07	0.11	0.14	0.10	0.20
ランフラット耐久試験										
接着ゴム層*	あり	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
ランフラット走行距離 (指数)	100	18	62	80	125	180	136	100	130	68

*1: 使用カーボンブラックの比表面積 (m²/g)

HTC#100 35

HTC#3 25

シヨウブラックN339 90

*2: 表11参照

【0021】

【表 2】

表11: 接着ゴム層

配合成分	配合量 (重量部)
天然ゴム (RSS#3)	60
HNBR/ZnMA複合体 (ZSC 2395、日本ゼオン)	40
カーボンFEF級 (シースト300、東海カーボン)	30
酸化亜鉛 (亜鉛華#3、正同化学)	5
ステアリン酸 (ピーズステアリン酸、花王)	1.5
老化防止剤 (ノクラック6C、大内新興化学)	2
芳香族系石油樹脂 (FR-120、富士興産)	10
有機過酸化化物 (パーカドックス14/40、化薬アケゾ)	3
共架橋剤 (DAPモノマー、ダイソー)	15

【0022】

標準例は特開 2002-30187 号公報に記載の方法によったもので、接着ゴム層のある例でこのタイヤを耐久性試験の基準とした。比較例 1 は接着ゴム層を省いた場合で補強ゴムの剥がれにより早期故障した。比較例 2 は HNBR/ZnMA 複合体を減らして BR を入れた例で BR が少ないと、発熱により早期に故障した。比較例 3 は BR を増量しても、HNBR/ZnMA 複合体とカーボンブラックの量が少ないと、硬さ不足で早期に故障した。比較例 4 は窒素吸着比表面積が 70 以上のカーボンブラックを使うと、発熱が大きくなり耐久性が低下した。

【0023】

実施例1はBR、HNBR/ZnMA複合体、カーボンブラックの量を適切に配合した例。剥がれもなく耐久性が向上した。実施例2はBRをさらに増量すると、耐久性がさらに向上した。実施例3はカーボンブラックとHNBR/ZnMA複合体の合計量が70重量部以下であれば、良い耐久性を示す。実施例4は窒素吸着比表面積がさらに小さいカーボンブラックを使うと、 $\tan \delta$ が下がってさらに耐久性が向上した。

【0024】

【発明の効果】

以上の通り、本発明に従えばランフラットタイヤのサイド補強ゴムに必要な高硬度を維持しながら、良好な汎用ゴムとの加硫接着性を得ることができ、接着ゴム層を用いることなく、ランフラットタイヤを得ることができる。HNBR/ZnMA複合体を減量すると高硬度を維持できなくなるが、有機過酸化物の架橋効率の高いBRを一定量以上配合することと、窒素吸着比表面積を規定したカーボンブラックを配合することで、加硫後の高硬度を維持しながら発熱性の著しく低いゴム組成物を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

ランフラットタイヤにおけるサイド補強ゴム層の配置部位の好ましい態様を示す子午線方向半断面図である。

【符号の説明】

- 1…空気入りタイヤ（ランフラットタイヤ）
- 2…キャップトレッド
- 3…ベルト
- 4…カーカス
- 5…インナーライナー
- 6…サイドトレッド
- 7…ビードフィラー
- 8…ビード

9…三日月形状のサイド補強ゴム層

1 0…サイドウォール

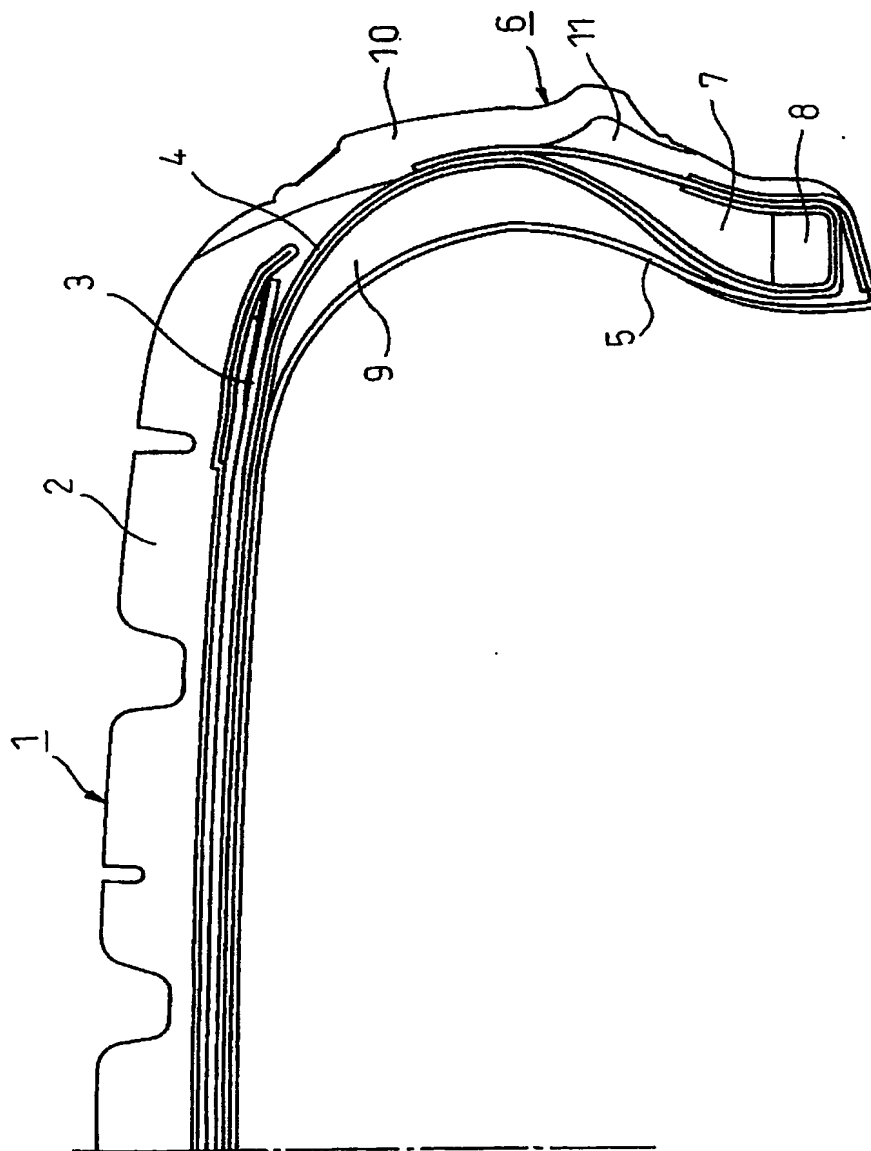
1 1…リムクッション

【書類名】

図面

【図 1】

図 1



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 汎用ゴムとの加硫接着性能に優れた高硬度のゴム組成物の提供。

【解決手段】 (A) ポリブタジエンゴム 40 重量部以上を含むゴム成分、(B) 共役ジエン単位の含有量が 30 重量%以下であるエチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン系高飽和共重合体ゴム 100 重量部にエチレン性不飽和カルボン酸の金属塩 20～120 重量部を配合した組成物を、成分(A)と成分(B)との合計量 100 重量部当り、5～40 重量部並びに(C) 窒素吸着比表面積が $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下のカーボンブラックを、成分(A)と成分(B)との合計量 100 重量部当り、成分(B)と成分(C)との合計量が 20～70 重量部となるような量で、含んでなり、有機過酸化物で架橋させたゴム組成物、並びにこれを、特にサイド補強ゴム層及び／又はビードフィラーに用いたランフラット性能を有する空気入りタイヤ。

【選択図】 図 1

特願 2003-198484

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006714]

1. 変更年月日	1990年 8月 7日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区新橋5丁目36番11号
氏 名	横浜ゴム株式会社